Über Kondensationen von Chinaldin mit Cuminol und Paratolylaldehyd, ein Beitrag zur Kenntnis des Chinaldyl α-Stilbazols.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

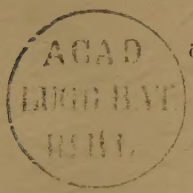
philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

am Mittwoch, den 6. August 1902, mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina



öffentlich verteidigen wird

Felix von Grabski.

Opponenten:

Herr Drd. **Carl Löffler,**
Herr cand. phil. **Victor Schaetzke.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann.
1902.

Meinen lieben Eltern

Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1901/1902 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich auch meinen hochverehrten Lehrern

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

und

Herrn **Prof. Dr. Hintze**

versichern, dass ich die Anregung und Förderung, die ich während meiner Studienzeit durch sie erfuhr, stets in dankbarer Erinnerung halten werde.

Auch

Herrn **Dr. Baumann**

danke ich gleichfalls bestens für die freundliche Unterstützung, die er mir jederzeit zu Teil werden liess.

Zu den vielen für Wissenschaft und Industrie wichtigen Körpern, die der Steinkohlentheer in sich birgt, gehört das Chinaldin.

Nachdem es schon synthetisch dargestellt worden war, wurde es erst später, wie oben bemerkt, im Steinkohlentheer isoliert. Die Schwierigkeit, es zu finden, beruht darin, dass es stets zusammen mit seiner Muttersubstanz, dem Chinolin vorkommt.

Bei der geringen Differenz der Siedepunkte von Chinolin und Chinaldin ist es nicht wunderbar, dass die Anwesenheit des Chinaldins den Untersuchern des Theerchinolins entgangen ist. Die ersten Forscher, die es frei aus dem käuflichen Theerchinolin erhalten haben, waren Jacobsen und Reimer[1]). Diese beiden hatten auf sog. Theerchinolin Phtalsäureanhydrid einwirken lassen, und erhielten einen gelben Farbstoff, das Chinolingelb, welches mit dem von Traub[2]) dargestellten Chinophtalon identisch war.

Jedoch ergaben die Analysen Resultate, die dafür sprachen, dass das Chinolingelb nicht aus dem Chinolin

---

[1]) Ber. 16, 1082.

[2]) Ber. 16, 297.

selbst sondern aus einem diesem beigemengten Methylchinolin entsteht nach der Gleichung:

$$C_{10}H_9N + C_8H_4O_3 = C_{18}H_{11}NO_2 + H_2O.$$

In Uebereinstimmung hiermit stand die Thatsache, dass bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Theerchinolin nur ein relativ kleiner Bruchteil des letzteren in Reaktion trat, während der grösste Teil unverändert wiedergewonnen wurde. Das wiedergewonnene Chinolin gab bei weiterer Behandlung mit Phtalsäureanhydrid nur noch sehr geringe Mengen Farbstoff, und das nach dieser zweiten Behandlung zurückgewonnene Chinolin war überhaupt ohne Einwirkung auf Phtalsäure. Dasselbe verhielt sich ganz wie das von Skraup synthetisch dargestellte Chinolin.

Nachdem soweit festgestellt war, dass nicht das Theerchinolin an sich den gelben Farbstoff lieferte, sondern eine ihm beigemengte Base, gingen Jacobsen und Reimer daran, diese Base zu isolieren. Sie zerstörten das Chinolingelb mit Salzsäure und erhielten das Chinaldin, welches schon früher von Döbner und von Miller synthetisch dargestellt worden war.

Hiermit wurde der Beweis erbracht, das Chinaldin ein Bestandteil des Steinkohlentheers ist. Zum Aufbau des Chinaldins hat die berühmte Chinolinsynthese Skraups einen wesentlichen Teil beigetragen. Denn sie verbreitete Licht sowohl über das Chinolin als auch seine Homologen, insofern der Ursprung dieser Basen auf eine Verbindung des Anilins und seiner Homologen mit dem Radikal eines dreiwertigen Alkohols, des Glycerins, zurückgeführt wurde. Angesichts der beträchtlichen Menge, in welcher Radikale zweiwertiger Alkohole sich in der Form des Aethylens und der

ihm homologen Kohlenwasserstoffe im Steinkohlentheer befinden, drängte sich die Möglichkeit auf, dass darin Basen vorhanden sind, die der Verknüpfung der Radikale zweiwertiger Alkohole mit dem Anilin ihre Entstehung verdanken. Es war daher die Möglichkeit vorhanden, dass solche Basen auf dem Wege der Synthese aus zweiwertigen Alkoholen und Anilin in ähnlicher Weise sich erzeugen lassen möchten, wie das Chinolin mittelst eines dreiwertigen Alkohols und Anilins. Der Eintritt zweiwertiger Radikale der Fettreihe in den Kern des Anilins war bis dahin nur bei tertiären, von Anilin abstammenden Basen beobachtet worden. Die Möglichkeit lag vor, dass ein Eingriff zweiwertiger Radikale in den Kern des Anilins unter Mitwirkung der entsprechenden Nitroverbindung, des Nitrobenzols und der Schwefelsäure erfolgen könnte. Bis dahin war die so eigenthümliche Reaktion nur für das Glycerin nachgewiesen, mittelst dessen, ausgehend von Anilin, Nitrobenzol und Schwefelsäure, Skraup die erfolgreiche Synthese des Chinolins und dessen Homologen ausgeführt hatte.

Auf diese Ueberlegungen gestützt liessen O. Doebner und W. v. Miller[1]) Glycol auf das Anilin mit Anwesenheit von Nitrobenzol einwirken und erhielten eine dem Chinolin homologe Base, von der Formel:

$$C_{10}H_9N.$$

Der Bildungsprozess der Base

$$C_{10}H_9N$$

aus Anilin und Glycol findet in folgender Gleichung seinen Ausdruck.

---

[1]) Ber. 14, 2812.

$$C_6H_7N + 2C_2H_6O_2 + O = C_{10}H_9N + 5H_2O.$$

Das in der Gleichung fungirende Sauerstoffatom wird offenbar von dem Nitrobenzol geliefert. Die empirische Formel

$$C_{10}H_9N$$

ergiebt zunächst, dass nicht ein Molekül Glycol, sondern ein vier Kohlenstoffatome enthaltender Komplex in das Anilinmolekül eingegriffen hat. Hierbei kommt die Thatsache in Betracht, dass Glycol bei Einwirkung wasserentziehender Mittel Aldehyd und Crotonaldehyd liefert[1]). Demnach drängt sich die Vermutung auf, dass es der bei dieser Reaktion primär gebildete Crotonaldehyd ist, welcher, mit dem Anilin und Nitrobenzol in Wechselwirkung tretend, die Base

$$C_{10}H_9N$$

nach folgender Gleichung:

$$C_6H_7N + C_4H_6O_2 + C_{10}H_9N + 2H_2O.$$

bildet.

Diese Auffassung, dass der Crotonaldehyd der Erzeuger der Base ist, findet eine Stütze in einer zweiten Bildungsweise, aus Acetaldehyd.

Bekanntlich liefert Acetaldehyd mit wasserentziehenden Mitteln behandelt Crotonaldehyd. Acetaldehyd, welcher in Form von Paraldehyd angewandt wurde, lieferte unter denselben Verhältnissen mit Anilin, Nitrobenzol und Schwefelsäure dieselbe Base und zwar in einer viel besseren Ausbeute als Glycol.

---

[1]) Novalé, Bull. soc. chim 25. 289.

Die Bildung der Base aus Aldehyd wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$C_6H_7N + 2C_2H_4O + O = C_{10}H_9N + 3H_2O.$$

Mit diesen Versuchen gaben sich Doebner und v. Miller nicht zufrieden; sie suchten, da eine ergiebige Gewinnung des Chinaldins aus dem Theer noch nicht erzielt war, nach einfacheren Darstellungsbedingungen, welche die Base in besserer Ausbeute liefern würden. Es ist ihnen auch ihr Vorhaben gelungen, als sie unter geeigneter Bedingung Anilin und Paraldehyd mit rauchender Salzsäure behandelten[1]).

Die Reaktion trat nach folgender Gleichung ein:

$$C_6H_7N + 2C_2H_4O = C_{10}H_9N + 2HO + H_2.$$

Um der Beziehung dieser neuen Base zum Chinolin und gleichzeitig ihrem Ursprung aus Aldehyd Ausdruck zu geben, wählten die beiden Forscher für sie den Namen Chinaldin.

Bis dahin war aber durch die Synthese die Konstitutionsformel der neuen Base noch nicht gegeben. Deshalb griffen sie zu einem der besten Mittel, über das die organische Chemie verfügt, um die Konstitution unbekannter Körper zu ermitteln, zu dem Oxydationsverfahren[2]).

Durch Behandeln des Chinaldins mit concentrierter Salpetersäure entstand eine Nitrochinolincarbonsäure nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_9N + 3HNO_3 = C_{10}H_6N_2O_4 + 3H_2O + 2NO.$$

---

[1]) Ber. XVI. 2464.

[2]) Ber. 15, 3075.

Die Bildung der Nitrochinolincarbonsäure aus Chinaldin, also einer Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt, konnte nur dann möglich sein, wenn eine Methylgruppe vorhanden war. Dieses Verfahren gab wohl Aufschluss darüber, dass das Chinaldin ein Methyl besitzt, also ein Methylchinolin ist, nicht aber, in welcher Stellung zum Stickstoff der Eingriff der seitlichen Kette in den Benzolkern erfolgt ist.

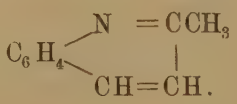
Diese Frage wurde in entschiedenster Weise durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat beantwortet. Es entstand eine einbasische Säure nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_9N + 5O = C_9H_9NO_3 + CO_2.$$

Nach Untersuchung ihrer Eigenschaften wurde sie mit der von Bedson und King [1]) dargestellten Acethylantranilsäure

indentifiziert.

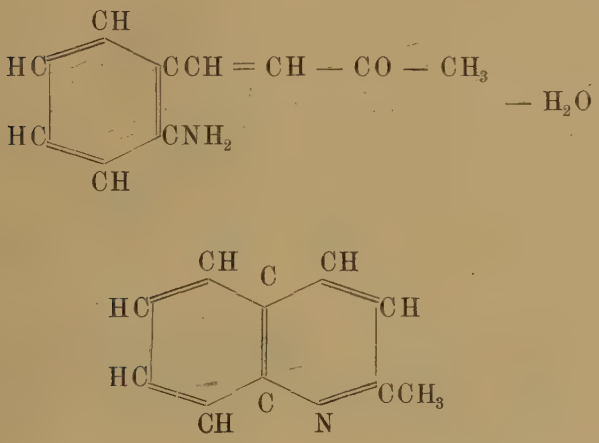
Dass sich das Chinaldin zu Nitrochinolincarbonsäure und namentlich zu Acethylantranilsäure oxydirt hat, lässt sich nur daraus erklären, wenn man ihm folgende Konstitutionsformel zuschreibt:



Aus der Ueberführung des Chinaldins in Acetorthoamidobenzoësäure folgt, dass der Eingriff des seitlichen Ringes in den Benzolkern in die Orthostellung zum Stickstoff statt-

[1]) Journ. chem. soc. 1880, 752.

gefunden hat. Seitdem sind noch zahlreichere Synthesen erfolgt, und alle haben diese Konstitutionsformel bestätigt. Ganz besonders hat die Arbeit von Drewsen[1]) sich als geeignet bewiesen, über die Stellung der Methylgruppe Aufschluss zu geben. Durch Reduktion des von ihm dargestellten Orthonitrobenzylidenacetons erhielt er das Orthoamidobenzylidenaceton, welches dann unter Wasserabspaltung den Ringschluss bildete nach folgender Gleichung:



Auf diese Weise entstand ein Methychinolin, das das Methyl in der α-Stellung zum Stickstoff enthielt, und sich als identisch mit dem Chinaldin erwies.

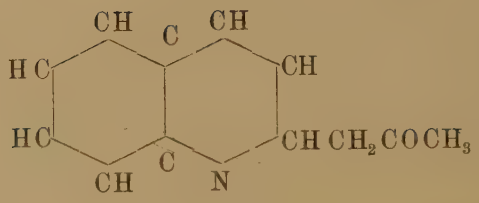
Emil Fischer und Hans Kuzel[2]) erhielten Chinaldin durch Behandeln ihres Acetonylchinolins mit starker Salzsäure oder Schwefelsäure.

---

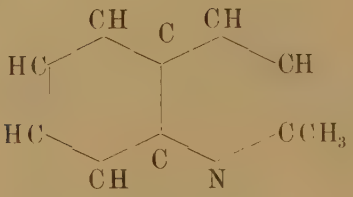
[1]) Ber. 16, 1953.

[2]) Ber. 16, 165.

Aus

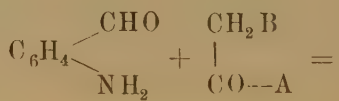


entstand durch Abspaltung der Acetylgruppe das Chinaldin

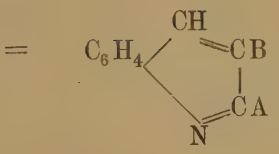


Durch die Arbeiten von Friedländer und Hering [1]) wurde eine Reaktion bekannt, welche gestattete, in einfacher Weise das Chinolin und seine Homologen aus dem Orthoamidobenzaldehyd darzustellen.

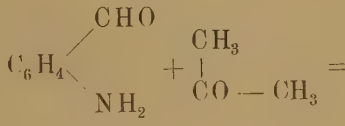
Die Umsetzung des Orthoamidobenzaldehyds ist auf eine ganze Reihe von Aldehyden und Ketonen ausgedehnt. Derartige Verbindungen entstehen allgemein nach der Gleichung:

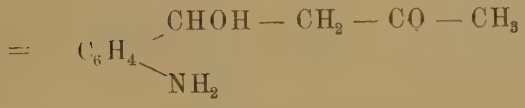


[1]) Ber. 16, 1833.

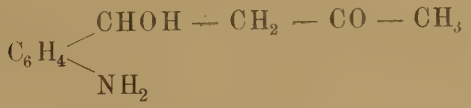


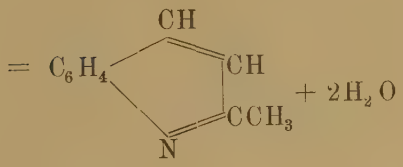
Als Kondensationsmittel dient in allen Fällen verdünnte Natronlauge, welche zunächst die Entstehung eines aldolartigen Derivats des o-Amidobenzaldehyds bewirkt, das dann durch Wasserabspaltung in ein Chinolinderivat übergeht.





Die hierbei stattfindende Wasserabspaltung kann in folgender Weise formuliert werden



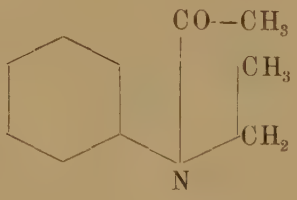


Nach dieser Methode entsteht aus Orthoamidobenzaldehyd und Aceton unter Zusatz von Natronlauge das Chinaldin.

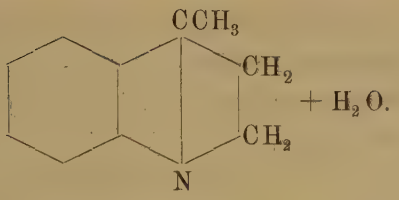
Wallach und Wüsten[1]) erhielten Chinaldin durch Behandeln von Anilin mit Nitrobenzol und Milchsäure unter Mitwirkung von Schwefelsäure. Da Milchsäure bekanntlich bei höherer Temperatur durch Schwefelsäure in Acetaldehyd und Ameisensäure zerfällt, so ist die Reaktion in derselben Weise verlaufen wie sie Doebner und Miller[2]) bei der Synthese des Chinaldins aus Anilin, Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd beschrieben haben.

Im Anschluss an diese Arbeit stellte Pictet und Duparc[3]) das Chinaldin aus Anilin und Milchsäure unter Anwendung von Chlorzink dar. Hierbei entstehen nur geringe Mengen Chinaldin, während als Hauptprodukt der Reaktion das Aethylindol auftritt.

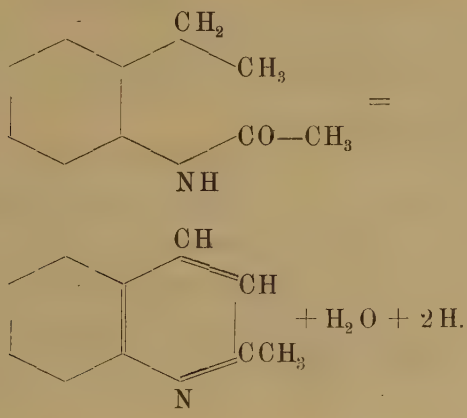
Pictet und Bunzel[4]) erhielten Chinaldin durch Einwirkung von Zinkchlorid auf Aethylacetanilid. Bernthsen und Bender hatten nämlich gezeigt, dass durch die Wasser entziehende Wirkung des Chlorzinks auf Säurederivate des Diphenylamins Derivate des Acridins entstehen. Falls sich nun die Säurederivate des Aethylanilens ähnlich verhielten, müssten Abkömmlinge des Chinolins entstehen. Aus dem Aethylacetanilid würde sich unter dem Einfluss des Chlorzinkes Lepidin oder ein Dihydrolepidin bilden.



[1]) Ber. 16, 2008.
[2]) Ber. 14. 2813.
[3]) Ber. 20, 3415.
[4]) Ber: 22, 1848.



Wider Erwarten entstand jedoch Chinaldin. Die Bildung desselben aus Aethylacetanilid kann man sich nur derart erklären, dass eine vorhergehende Wanderung des Aethyls in den Benzolkern eingetreten ist, in ähnlicher Weise wie nach Hofmann[1]) und Benz[2]) durch Erhitzen von salzsaurem Monoäthylanilin ein p-Amidoaethylbenzol gebildet wird. Einer analogen Umlagerung unterlag wahrscheinlich auch das Acethylderivat des Aethylanilins unter Bildung eines Acethyl-p-Amidoaethylbenzols. Hierbei entsteht aber in grösserer Menge die Orthoverbindung, welche sofort durch innere Kondensation unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff das Chinaldin bildet.



[1]) Ber 7. 522.

[2]) Ber 15, 1646.

Diese Erklärung über den Vorgang der Reaktion fand noch eine Bestätigung darin, dass aus dem Gemisch der Basen, die neben Chinaldin entstehen, das Acethyl-p-Amidoaethylbenzol isoliert wurde.

Boettinger[1]) erhielt das Chinaldin durch vorsichtiges Erhitzen eines Gemisches von kalkhydrathaltigem Aetzkalk, mit bromwasserstoffsaurer Aniluvitoninsäure, einer α-Methyl-γ-Chinolinsäure.

Nachdem das Chinaldin auf synthetischem Wege dargestellt war, versuchte man es auf seine Reaktionsfähigkeit hin zu prüfen. Hierbei zeigte es sich, dass gerade die Orthostellung des Methyls zum Stickstoff die Base zu Kondensationen mit Säureanhydriden, Chloriden und ganz besonders Aldehyden geeignet machte.

Zwar besitzen auch die anderen Isomeren, die im Pyridinkern methyliert sind, dieselbe Eigenschaft, aber nicht in so hervorragendem Masse wie das Chinaldin, da ihre Methylgruppen weiter vom Stickstoff entfernt sind. Dagegen zeigen sich die im Benzolkern methylierten Basen vollständig indifferent. Ein Wasserstoffatom dieser Alkylgruppe lagert sich an den Aldehydwasserstoff an und es tritt eventuell Wasserabspaltung ein.

Dass es nicht Wasserstoffatome des Kerns sind, welche zur Bildung von H_2O dienen, sondern dass nur alkylierte Homologe durch die Wasserstoffatome ihrer Seitenketten zu solchen Umsetzungen befähigt sind, zeigten die oben erwähnten Angaben von Jacobsen und Reimer und von Traub, als sie Phtalsäureanhydrid auf das Theerchinolin einwirken

[1]) Ber. 16, 2357.

liessen und dadurch Chinophtalon erhielten. Er erwies sich später, dass der Farbstoff seine Entstehung nicht dem Chinolin sondern dem, dem letzteren beigemengten Chinaldin verdankte, und dass die Anlagerung in der Seitenkette stattfand.

Analog der Kondensation mit Säureanhydriden nur noch in viel ausgedehnterem Masse sind Kondensationen mit Aldehyden erfolgt, sowohl in der aliphatischen als auch aromatischen Reihe. Es können diese Reaktionen nach zweierlei Richtungen hin verlaufen, geht die Umsetzung ohne Wasserabspaltung vor sich, so entstehen aldolartige Körper, für die nach Ladenburg die Bezeichnung „Alkine“ gewählt wurde. Die Aldolkörper sind nicht sehr zahlreich.

Die weitaus am häufigsten Kondensationen sind diejenigen, bei denen sich neue Körper durch den Zusammentritt zweier verschiedenartiger Moleküle unter Wasseraustritt bilden, wobei eine Doppelbindung zwischen den beiden, den Pyridin- und Benzolkern verbindenden Kohlenstoffatomen stattfindet.

Diese Körper werden Stilbazole genannt. Analog dieser Bildung von Chinophtalon erhielten Jacobsen und Reimer[1]) aus Benzaldehyd und Chinaldin das Benzylidenchinaldin:

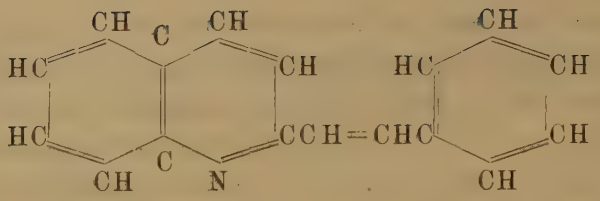
$$C_9H_6CH_3 + C_6H_5CHO = C_9H_6CH=CHC_6H_5 + H_2O.$$

Wallach und Wüsten wiesen nach, dass das Benzylidenchinaldin eine ungesättigte Verbindung ist, die mit Leichtigkeit zwei Atome Brom addirt[2]), woraus sich die Annahme einer Doppelbindung erklärt. Dem entsprechend muss dem Benzylidenchinaldin folgende Konstitutionsformel zukommen

---

[1]) Ber. 16, 1086, 2606.

[2]) Ber. 16, 2008.



In ähnlicher Weise sind Kondensationsprodukte mit anderen Aldehyden mit Erfolg dargestellt worden. So erhielt Brunner[1]) durch Einwirkung von Isobutylaldehyd auf Chinaldin eine Base, welche ohne Wasseraustritt, also nach Art der Aldolkondensation entstanden war.

Eisele[2]) liess Paraldehyd auf Chinaldin einwirken, wodurch das α-Allylchinolin entstand,

$$C_9H_6NCH_3 + CH_3CHO = C_9H_6NCH{=}CH{-}CH_3 + H_2O$$

neben einer aldolartigen Verbindung

$$C_9H_6NCH_2CHOHCH_3.$$

Methner[3]) behandelte Chinaldin mit Formaldehyd und Wasser; er erhielt so das Chinaldylalkin und daraus das α-Vinyl-Chinolin.

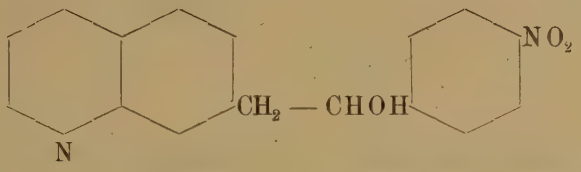
Speck[4]) liess auf Chinaldin Furfurol einwirken, erhielt aber nur eine ungesättigte Verbindung. Während durch Kondensation von Chinaldin mit aliphatischen Aldehyden sowohl aldolartige als auch ungesättigte Verbindungen ent-

---

[1]) Ber. 20, 2041.
[2]) Ber. 20, 2043.
[3]) Ber. 27, 2689.
[4]) Ber. 20, 2044.

stehen, scheinen sich mit aromatischen hanptsächlich die letzteren zu bilden. So sind Kondensationsprodukte mit Anisaldehyd, Vanillin, Metanitrobenzaldehyd, Piperonal und den Oxybenzaldehyden erhalten worden, bei denen die Umsetzung unter Wasserabspaltung stattgefunden hat. Trotz vielfacher Modificationen ist es auch mir nicht gelungen, durch Kondensation von Chinaldin mit Cuminol und p-Tolylaldehyd Alkine darzustellen. Die einzigen bisher bekannten aldolartigen Verbindungen von Chinaldin mit aromatischen Aldehyden sind diejenigen mit Ortho- und Paranitrobenzaldehyd.

Bulach[1]) erhielt durch Einwirkung von p-Nitrobenzaldehyd auf Chinaldin das p-Nitro-phenyl-chinaldylalkin.



Erst durch Entziehung von einem Molekül Wasser mittelst Essigsäureanhydrid entstand die entsprechende ungesättigte Verbindung.

Ebenso ist es Herrn Loew gelungen durch Behandeln von Chinaldin mit Orthonitrobenzaldehyd einen aldolartigen Körper neben einer ungesättigten Verbindung zu erhalten. Diese Ausnahmen dürfte man vielleicht damit erklären, dass die in Ortho- und Para-Stellung stehenden Nitrogruppen einen besonderen Einfluss auf die Bildung aldolartiger

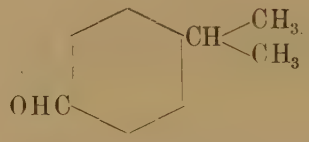
---

[1]) Ber. 20, 2046, 22, 285.

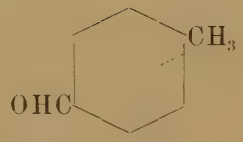
Körper auszuüben scheinen, ein Verhalten, das sie dem α-Picolin, dem Aldehydcollidin und dem α-Phenyl-α-Methylpyridin gegenüber regelmässig zeigen.

Hier schliesse ich meine Versuche an, die einen näheren Beitrag zur Kenntniss der Kondensationsprodukte von Chinolinbasen mit Aldehyden liefern sollen.

Durch Einwirkung von Cuminol



und Paratolylaldehyd



auf Chinaldin habe ich nur ungesättigte Verbindungen, deren Benennung ich nach den im vorhergehenden erwähnten Körpern wähle, erhalten und diese reduzirt.

Auch habe ich das von Jacobsen u. Reimer[2]), Wallach und Wüsten[3]) dargestellte Benzylidenchinaldin einer Reduktion unterworfen.

---

[2]) Ber. 16, 1086, 2606.

[3]) Ber. 16, 2008.

Experimenteller Teil.

Ueber p-Isopropyl-Chinaldyl-α-Stilbazol.

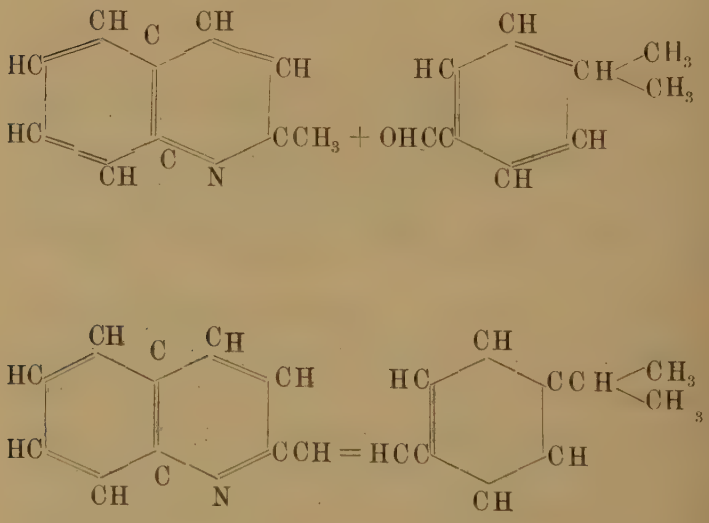
Berechnete Mengen Chinaldin und Cuminol z. B. 10 gr Base und 10 gr Aldehyd wurden sechs Stunden lang im Bombenofen erhitzt. Die Röhren zeigten nach dem Oeffnen keinen Druck und ihr Inhalt bildete eine schmutziggelbe Masse, auf der etwas Wasser schwamm, ein Zeichen, dass die Reaktion unter Wasseraustritt vor sich gegangen war. Das Reaktionsprodukt wurde in kleinen Portionen in kochendem salzsäurehaltigen Wasser gelöst und durch einen Heisswassertrichter filtrirt, um die geringen Sshmieren zu entfernen. Man muss einen starken Ueberschuss an salzsäurehaltigem Wasser nehmen, da es sich darin nur schwer löst.

Falls nur wenig davon angewendet wird, löst sich nur ein geringer Teil, während das meiste unter Bildung eines rotbraunen Oels schmilzt. Nach dem Erkalten der filtrirten salzsauren Lösung scheidet sich das salzsaure Salz der Base als ein gelber, flockiger Niederschlag aus. Dasselbe wird nach dem Absaugen zuerst mit Wasser und dann mit Aether gewaschen, um sowohl das salzsaure Salz des unveränderten Chinaldins als auch das unverbrauchte Cuminol zu entfernen.

Alsdann überschichtet man es mit Wasser und scheidet die Base mit Kali als einen schmutzigweissen Körper aus.

Diese so erhaltene Rohbase wurde behufs weiterer Reinigung zwei- bis dreimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Aus der Mutterlauge kann noch weiteres Material gewonnen werden, indem man Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzufügt und dann bis zur Lösung der Trübung erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich die Base in feinen, farblosen, kugelförmig verwachsenen Nadeln aus, welche nach dem Trocknen im Exsiccator den Schmelzpunkt 102° zeigten.

Die Bildung dieser Base verläuft nach folgender Gleichung:



p-Isopropyl-Chinaldyl-α-Stilbazol.

Diese Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, weniger in Alkohol und Ligroin.

Die Analyse der Base ergab folgende Zahlen:

0,1848 gr Substanz ergaben:
0,5936 gr CO_2 und
0,1094 gr H_2O

0,1318 gr Substanz ergaben:
6,1 ccm Stickstoff bei 19° und 245,5 mm Druck.

	Berechnet für: $C_{20}H_{19}N$	Gefunden:
% C	87,91	87,61
% H	6,96	6,62
% N	5,13	5,43.

Salze des p-Isopropyl-Chinaldyl-α-Stilbazol.

Salzsaures Salz.

$C_{20}H_{19}NHCl.$

Das aus verdünnter Salzsäure umkrystallisierte analysenreine Salz bildet sehr kleine gelbe Nadeln. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in die Base, welche sich am Boden des Gefässes als dickes Oel abscheidet, und in Salzsäure. Es sintert bei 68° zusammen und schmilzt bei 186°. Schwer löslich in Salzsäure, leicht löslich in Alkohol.

Analyse:

0,1204 gr Substanz ergaben:
0,0546 gr AgCl.

Für obige Formel

Berechnet:		Gefunden:
% Cl	11,46	11,21

Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{20}H_{19}NHCl)HgCl_2$

Dasselbe wurde erhalten durch Versetzen der heissen Lösung des salzsauren Salzes mit Quecksilberchlorid. Es ist von reingelber Farbe, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Salzsäure. Es lässt sich nur aus heissem Alkohol umkrystallisieren und bildet alsdann gelbe, glänzende Nadeln.

Schmelzpunkt 202°—208°.

Da infolge seiner Schwerlöslichkeit vorauszusehen war, dass die Bestimmung des Quecksilbers als Sulfid Schwierigkeiten bereiten würde, so habe ich es vermittelst der Verbrennung analysiert.

Analyse:

0,1279 gr Substanz ergaben:

$CO_2 = 0{,}2505$

$H_2O = 0{,}0497$

Für obige Formel

Berechnet:		Gefunden:
% C	53,70	53,42
% H	4,49	4,34

Platindoppelsalz.

$(C_{20}H_{19}NHCl)_2PtCl_4$

Dasselbe wurde erhalten durch Versetzen der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid. Gelber krystallinischer Niederschlag. Da kein Krystallisations-

mittel für dieses Salz bekannt ist, so wurde es aus reinen Materialien dargestellt und analysiert.

Analyse, Platinbestimmung.

0,1428 gr Substanz ergaben:

Pt = 0,0282 gr

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
% Pt 20,34	20,44

Das Pikrat.

$C_{20}H_{19}N \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$.

Versetzt man die ätherische Lösung der Base mit der ätherischen Lösung von Pikrinsäure, so fällt ein gelber Niederschlag aus. Aus Benzol umkrystallisiert, liefert er kleine dunkelgelbe Tafeln. Schmelzpunkt 212°. Löslich in heissem Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether und Ligroin.

Analyse, Stickstoffbestimmung:

0,1252 gr Substanz ergaben:

bei 745 mm Druck und 20° C. 11 ccm Stickstoff.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
% N 12,53	12,64.

Einwirkung von Brom auf p-Isopropyl-Chinaldyl-α-Stilbazol.

Da das p-Isopropyl-Chinaldyl-α-Stilbazol eine ungesättigte Verbindung ist, so liess sich die Gewinnung eines Bromadditionsproduktes voraussehen, indem durch die Aufnahme von zwei Atomen Halogen die zwischen dem Pyridin-

und Benzolkern vorhandene doppelte Bindung in eine einfache überging: $C_9H_6NCH = CHC_6H_4C_3H_7 + Br_2$
$= C_9H_6NCHBr — CHBrC_6H_4C_3H_7$.

Der Versuch bestätigte die Annahme. Zu der in Schwefelkohlenstoff gelösten Base wurde eine genügende Menge Brom tropfenweise zugesetzt. Nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffes blieb eine braun gefärbte Masse zurück, die in heissem Alkohol gelöst wurde. Erst nach längerem Stehen scheiden sich farblose, glänzende Blättchen aus, welche nach dem Waschen mit Alkohol den Schmelzpunkt 151° zeigten.

Eine Brombestimmung bewies, dass zwei Atome Brom in der gedachten Weise eingetreten waren.

Analyse:

0,2166 gr Substanz ergaben:

AgBr = 0,1884 gr.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
% Br 37,18	37,01

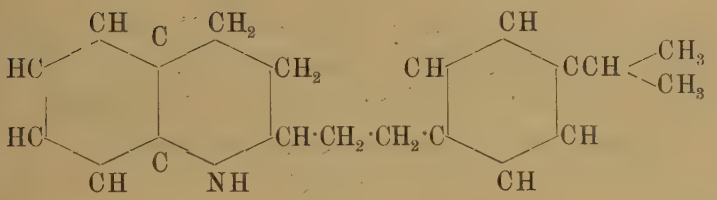
Reduktion des p-Isopropyl-Chinaldyl-α-Stilbazol.

Die Base wurde nach Ladenburg's Methode der Reduktion mit Natrium und Alkohol unterworfen. 10 gr Base wurden in 350 gr absolutem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Zu der heissen Lösung wurden allmählig 30 gr Natrium zugesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde der Kolbeninhalt zur Zerlegung des gebildeten Natriumäthylats mit Wasser versetzt und der Alkohol abdestilliert. Es blieb auf dem Wasser eine ölige Schicht zurück, die in

Aether aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Kaliumcarbonat wurde der Aether abgedampft. Es hinterblieb eine dicke syrupförmige Flüssigkeit, die selbst in der Kältemischung nicht erstarren wollte, weshalb sie auch nicht analysiert werden konnte. Leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Salzsaures p-Isopropyl-Tetrahydrochinaldyl-α-Stilbazolin.

$C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_9H_{11} \cdot HCl$.



Dasselbe bildet aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert farblose, federförmig verwachsene Nadeln. Versucht man es aus gewöhnlichem Alkohol umzukrystallisieren so zersetzt es sich unter Braunfärbung.

Schmelzpunkt 192°.

Analyse: Cl-Bestimmung.

0,2211 gr Substanz ergaben:
0,0983 gr AgCl.

Berechnet für: $C_{20}H_{25}N \cdot HCl$	Gefunden:
% Cl 11,25	11,00.

Alle Versuche, andere Salze darzustellen, misslangen. Zwar fiel auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung

der Base ein schmutzig gelber Niederschlag aus, der aber beim Umkrystallisieren zu Platin reduziert wurde.

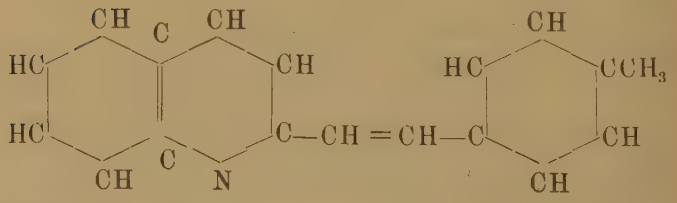
Ueber das p-Methyl-Chinaldyl-α-Stilbazol.

10 gr. Chinaldin wurden mit 8 gr. Paratolylaldehyd acht Stunden im Bombenrohr auf 150°—160° erhitzt. Es war nach dem Oeffnen wiederum kein Druck in ihnen, wie bei der vorigen Kondensation. Der Röhreninhalt bildete eine braune krystallinische Masse, und etwas Wasser hatte sich abgeschieden. Erhitzen auf andere Temperaturen und auf längere Zeit hatte keine bessere Ausbeute zur Folge. Das Reaktionsprodukt wurde salzsauer gemacht und das entstandene schmutziggelbe salzsaure Salz einige Male mit Aether gewaschen, um unveränderten Aldehyd und geringe Schmieren zu entfernen. Nach dem Absaugen wurde dasselbe im Scheidetrichter mit Wasser überschichtet und die Base mit Kali als ein gelblicher Körper abgeschieden.

Zur weiteren Reinigung wurde sie aus gewöhnlichem Alkohol einigemale umkrystallisiert. Die Base bildet alsdann lange, hellgelbe Nadeln, die bei 138° schmelzen.

Die so gewonnene Base stellte das

p-Methyl-Chinaldyl-α-Stilbazol dar.



Es ist leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Aceton und heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Al-

kohol, unlöslich in Wasser. Beim längeren Stehen an der Luft färben sich die hellgelben Nadeln dunkler.

0,1556 gr Substanz ergaben:

0,5005 gr CO_2 und

0,0861 gr H_2O.

0,3060 gr Substanz ergaben:

bei 752 mm Druck und 16° 15 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{18}H_{15}N$		Gefunden:
% C	88,16	87,73
% H	6,12	6,19
% N	5,71	5,71

Salze des p-Methyl-chinaldyl-α-Stylbazol.

Salzsaures Salz

$C_{18}H_{15}NHCl$.

Das aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisierte analysenreine Salz bildet feine hellgelbe Nadeln. Es fängt bei 115° an zu sintern, bis es bei 218° schmilzt.

Leicht löslich in Alkohol, schwer in salzsäurehaltigem Wasser, jedoch bedeutend leichter als das der vorigen Base.

Analyse: Cl-Bestimmung:

0,1274 gr Substanz ergaben:

0,0667 gr AgCl.

Berechnet für die Formel: $C_{18}H_{15}NHCl$		Gefunden:
% Cl	12,61	12,94

Quecksilberdoppelsalze.

$C_{18}H_{15}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$.

Wird die heisse salzsaure Lösung der Base mit Quecksilberchlorid versetzt, so fällt ein flockiger gelber Niederschlag aus. Aus heissem wässrigen Alkohol umkrystallisiert, bildet es dunkelgelbe glänzende Nädelchen.

Schmelzpunkt 194°.

Schwer löslich in heissem Wasser, aus dem es sich beim Erkalten flockig ausscheidet, leicht löslich in heissem Alkohol.

Analyse:

Es wurde eine Quecksilberbestimmung gemacht. Zu diesem Zwecke wurde das Salz in heissem, wässrige Salzsäure enthaltenden Alkohol gelöst und in die heisse Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es erfolgte alsdann eine quantitative Fällung.

0,1880 gr. Substanz ergaben
0,0781 gr. HgS.

Berechnet für obige Formel	Gefunden:
% Hg 36,20	35,81.

Platindoppelsalz.

$(C_{18}H_{15}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid fällt ein gelber Niederschlag aus, der sich aus keinem der bekannten Lösungsmittel umkrystallisieren lässt. Er wurde daher nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol analisiert.

Bei 205° bräunt er sich und verkohlt bei noch höherer Temperatur.

Analyse: Platinbestimmung.

0,1042 gr Substanz ergaben:
0,0226 gr Pt

Berechnet für obige Formel.	Gefunden:
% Pt 21,59	21,68.

Pikrat.

$C_{18}H_{15}NC_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Versetzt man die ätherische Lösung der Base mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure, so fällt ein gelber Niederschlag aus. Nach dem Auswaschen mit Aether und Umkrystallisieren aus Alkohol bildet er gelbe filzige Nadeln.

Schmelzpunkt 228°.

Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton.

Analyse: Stickstoffbestimmung.

0,1100 gr Substanz ergaben bei 742 mm Druck und 19° 11,6 ccm N

Berechnet für obige Formel.	Gefunden:
% N 18,81	18,92.

Reduktion der Base.

Die Reduktion dieser Base wurde in derselben Weise ausgeführt wie die der vorigen.

8 gr Substanz wurden in 250 gr absosuten Alkohol gelöst und mit 20 gr Natrium versetzt. Zur Beschleunigung der Reaktion wurde auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem alles Natrium gelöst war, wurde zum Reduktionsinhalt des

Kolbens ungefähr das gleiche Volumen Wasser zugesetzt und der Alkohol abdestilliert. Aus dem Wasser schied sich ein braunes Oel ab, das in Aether aufgenommen und mit Kalciumcarbonat getrocknet wurde. Nach Abdestillation des Aethers wurde es einer Destillation im Vacuum unterworfen.

Bei 25 mm Druck und 249°—250° ging fast alles bis auf einen geringen Rückstand über.

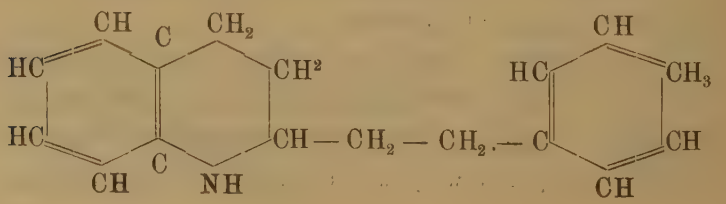
Die Analyse der so erhaltenen Base ergab folgendes Resultat:

0,1856 gr Substanz ergaben:
0,5835 gr CO_2 und
0,1400 gr H_2O

0,1426 gr. Substanz ergaben bei 766 mm Druck und 16° 7,3 ccm N.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{18}H_{21}N$		
% C	86,01	85,74
% H	8,37	8,43
% N	5,60	5,93.

Die Analyse beweisst, dass 6 Atome H addirt sind, d. h. dass die Ausgangsbase, das p-Methyl-Chinaldyl-α-Stilbazol, reduciert worden ist zu dem p.-Methyl-Tetrahydro-Chinaldyl-α-Stilbazolin, einem Körper, welchem folgende Konstitutionsformel zukommen muss.



Die reducierte Basis ist ein dickflüssiges, hellgelbliches, geruchloses Oel. Erst bei längerem Stehen färbt sie sich dunkler.

Salzsaures Salz.

$C_{18}H_{21}NHCl$.

Das salzsaure Salz bildet, aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert, kleine gelbliche Nadeln. Bei 220° fängt es an unter Bräunung zu sintern und schmilzt bei 229° vollständig.

Analyse Cl-Bestimmung:

0,1559 gr Substanz ergaben:
0,0774 gr AgCl.

Berechnet für obige Formel	Gefunden:
12,28	12,34

Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Salzsäure und Wasser.

Alle Versuche zur Darstellung anderer Salze misslangen in gleicher Weise, wie die bei der vorigen reducierten Base.

Ueber das Tetrahydro-Chinaldyl-α-Stilbazolin.

Im Anschluss an diese Versuche wurde das von den Herren Wallach und Wüsten[1]), Jacobsen und Reimer[2]) dargestellte Chinaldyl-α-Stilbazol in derselben Weise einer Reduktion unterworfen.

---

[1]) Ber. 16, 2007.

[2]) Ber. 16, 2606.

Es resultierte ein gelbliches, dickflüssiges Oel, welches im Vacuum destilliert wurde.

Bei 20 mm Druck und 229°—230° ging fast alles über.

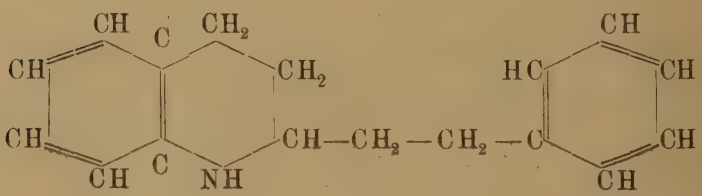
Eine Analyse der Base ergab folgendes Resultat:

0,2451 gr der Substanz ergaben:
0,7726 gr CO_2 und
0,1783 gr H_2O.

0,2469 gr. der Substanz ergaben bei 759 mm Druck und 18° 13 ccm. N.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{12}H_{19}N$	
% C 86,08	85,97
% H 8,02	8,13
% N 5,90	6,17

Die Analyse beweisst, dass 6 Atome H addiert sind d. h., dass das Chinaldyl-α-Stilbazol reduciert worden ist zu dem Tetrahydro-Chinaldyl-α-Stilbazolin, einem Körper, welchem folgende Konstitutionsformel zukommen muss.



In allen ihren Eigenschaften ist die reducierte Base der vorigen ähnlich. Sie ist dickflüssig und in reinem Zustande fast farblos.

Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Salzsaures Salz.

$C_{17}H_{19}NHCl.$

Das salzsaure Salz bildet aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert farblose Nadeln, die nach vorhergegangener Bräunung bei 210—211° schmelzen.

Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Analyse: Cl-Bestimmung:

0,2074 gr Substanz ergaben:
0,1113 gr AgCl.

Berechnet für obige Formel	Gefunden:
% Cl 12,98	13,27.

Benzoylverbindung.

$C_{24}H_{23}ON.$

Da das reducierte Stilbazolin eine sekundäre Base ist und demnach ein Wasserstoffatom am Stickstoff hat, so musste es durch Austausch dieses Wasserstoffatoms gegen die Gruppe

C_6H_5CO

ein Benzoylderivat geben.

Zu diesem Zwecke wurden berechnete Mengen Base und Benzoylchlorid in Aether gelöst und im Scheidetrichter mit überschüssiger verdünnter Natronlauge solange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoychlorid verschwunden war.

Die Aetherschicht wurde alsdann abgehoben und eingedampft. Es blieb ein fester farbloser Rückstand zurück, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, feine seidenweiche Nadeln lieferte.

Schmelzpunkt 107°.

Leicht löslich in Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser.

0,1787 gr Substanz ergaben bei 461 mm Druck und 18° 6,8 ccm N.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
% N 4,10	4,46.

Lebenslauf.

Ich, Felix von Grabski, katholischer Religion, Sohn des Rittergutsbesitzers Henryk von Grabski, wurde am 22ten Dezember 1875 zu Stempowo Kreis Rypin in Russisch Polen geboren. Ich besuchte das Gymnasium zu Strasburg, Westpreussen, welches ich Ostern 1897 mit dem Reifezeugnis verliess. Ein Jahr widmete ich mich der Landwirtschaft. Seit Ostern 1898 studierte ich zuerst ein Semester Medicin, hierauf Naturwissenschaften, hauptsächlich Chemie, auf den Universitäten Breslau und Freiberg in Baden. Am 14. Juni 1900 bestand ich das Verbandsexamen, am 23. Juli 1902 das examen rigorosum. Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Abegg, Ahrens, Claus, F. Cohn †, Ebbinghaus, Edinger, Freudenthal, Hintze, Kiliani, Küster, Ladenburg, O. E. Meyer, Nehring, Peter, Rhode, Scholtz.

Thesen.

1) Die Anomalie des periodischen Systems Jod — Tellur ist durch die neuesten Atomgewichtsbestimmungen sicher erwiesen.

2) Es ist zweckmässig die durch Hydrolyse aus Stärke erhaltenen Produkte mit Ausnahme der Zucker mit dem allgemeinen Namen Dextrine zu belegen.

3) Die Tellurwismuthmineralien sind keine Mischungen, sondern stellen chemische Verbindungen dar.